

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181035

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
C04B 35/495
H01L 41/187

(21)Application number : 11-372987

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : NANA O MASARU
SASAKI MASASHI

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain piezoelectric ceramics excellent in piezoelectric characteristics and mechanical strength and sinterable at relatively low temperatures.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic composition is represented by $\text{PbA}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{TiyZrz}]\text{BO}_3$ in which $0.96 \leq A/B < 1$ or $0.96 \leq A/B \leq 1$. In the case of $0.96 \leq A/B \leq 1$, the piezoelectric ceramic composition is obtained by adding a prescribed amount of at least one kind of oxide selected from Ta_2O_5 , Sb_2O_3 and Nb_2O_5 thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-181035
(P2001-181035A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	S 4 G 0 3 0
35/495		35/00	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-372987

(22)出願日 平成11年12月28日(1999. 12. 28)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 七尾 勝

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 佐々木 誠志

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100064447

弁理士 岡部 正夫 (外13名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電セラミック組成物

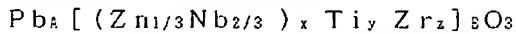
(57)【要約】

【課題】 圧電特性および機械的強度に優れかつ比較的低温での焼結が可能な圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 $Pb_A[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]_B O_3$ において、 $0.96 \leq A/B < 1$ または $0.96 \leq A/B \leq 1$ であり、 $0.96 \leq A/B \leq 1$ である場合には、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも一種の酸化物の一定量を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記基本組成式：



(式中、A、B、x、yおよびzは下記条件：

$$0.96 \leq A/B < 1$$

$$x+y+z=1$$

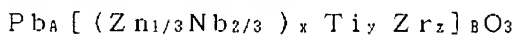
$$0.05 \leq x \leq 0.40$$

$$0.1 \leq y \leq 0.5$$

$$0.2 \leq z \leq 0.6$$

を満たす原子比である)で表される酸化物組成物からなる圧電セラミック組成物。

【請求項2】 下記基本組成式：



(式中、A、B、x、yおよびzは下記条件：

$$0.96 \leq A/B \leq 1$$

$$x+y+z=1$$

$$0.05 \leq x \leq 0.40$$

$$0.1 \leq y \leq 0.5$$

$$0.2 \leq z \leq 0.6$$

を満たす原子比である)で表される酸化物組成物に対して、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも一種の酸化物を、0.2重量%より多くかつ1.0重量%以下の範囲で添加したことを特徴とする圧電セラミック組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電発音体、圧電アクチュエーター等の圧電振動子等に使用される圧電セラミック組成物、特に、 $\text{Pb}(\text{Z}_{n1/3} \cdot \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ を主成分として含む圧電セラミック組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、圧電セラミックスとして $\text{Pb}(\text{Z}_{n1/3} \cdot \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ よりなる三元系圧電セラミックスが知られ(特公昭44-17344)、また、この三元系圧電セラミックスの鉛原子の一部をカルシウム、ストロンチウム又はバリウムで置換することにより誘電率を向上させた圧電セラミックスが知られている(特公昭45-39977)。さらに、特開昭61-129888には、比誘電率及び電気機械結合係数の向上を目的として、同様な三元系圧電セラミックスの鉛原子の一部をBa及びSrで置換した圧電セラミックスが開示され、また、特開平3-256379には、その圧電セラミックス中のPb、Ba及びSrの量を特定の範囲に限定することによって、製品間の特性のバラツキの問題点を解決し、圧電定数を向上させた圧電セラミックスが開示されている。

【0003】

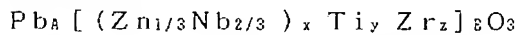
【発明が解決しようとする課題】圧電セラミックスは、圧電フィルター、圧電トランス、超音波振動子、圧電発

音体、圧電アクチュエーターあるいは圧電プーザー等に広く使用されている。中でも、近年、圧電発音体、圧電アクチュエーター等の圧電振動子は小型化、薄層化が進んでいる。特に、圧電アクチュエーターは、例えば、パソコンのハードディスクドライブヘッド用のマイクロアクチュエーターとしての利用が注目され、記録密度の向上に伴い、サブミクロンのオーダーで微小変位を制御する超小型の圧電アクチュエーターの開発が盛んに行われている。圧電材料は、特に変位制御用アクチュエーターとして使用される場合、優れた圧電性を有するもの、すなわち、大きな圧電定数dを有するものが望ましい。一般に、圧電定数dと、電気機械結合係数k及び比誘電率εとの間には $d \propto k/\sqrt{\epsilon}$ の関係があり、圧電定数dを大きくするためには、電気機械結合係数k及び比誘電率εを大きくしなければならない。また、圧電素子の小型化、薄層化が進むと、素子の機械的強度が低下し、製造における加工および素子を駆動している際に破損の可能性が大きくなる。そのため、製造歩留まりの低下および製品の信頼性の低下が生じる。したがって、機械的強度の良好な圧電セラミック組成物が必要である。また、積層型圧電体素子の開発も盛んに行われている。従来の $\text{Pb}(\text{Z}_{n1/3} \cdot \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ よりなる三元系圧電セラミックスの焼成温度は1200℃程度と高温である。このため、この圧電セラミック組成物で積層型圧電体素子を作製する場合には、その焼成温度に耐えうる白金やパラジウムのような高価な貴金属を内部電極として使用しなければならず、製造コストが高いという問題があった。焼成温度を低くすることができれば、より安価な銀-パラジウム合金を内部電極として使用することが可能となる。銀-パラジウム合金を内部電極として使用する場合、パラジウムのコストが高いことおよび、パラジウムの含有量が多い場合には、パラジウムが焼成中に酸化還元反応を起こし、積層型圧電体素子中に亀裂や剥離を生じさせることから、パラジウムの割合は30%以下であることが要求される。パラジウムの割合を30%以下にするには、Ag-Pd系相図より、焼成温度を1150℃以下、望ましくは1120℃以下とする必要がある。このため、従来の $\text{Pb}(\text{Z}_{n1/3} \cdot \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系の圧電セラミック組成物で積層型圧電体素子を作製する場合には、仮焼粉を微粉碎したり、あるいはHIP処理をするといった煩雑な操作を必要とする。さらに製造コストを下げるために、パラジウムの割合を20%以下にするには、焼成温度を1050℃以下、望ましくは1000℃以下とする必要がある。焼成温度が低くなることにより、焼成に用いる電気炉のエネルギー消費も低くなることになる。したがって、本発明の目的は、優れた圧電特性を有しかつ、超小型で薄い素子に加工した場合にも、十分な機械的強度を有する圧電セラミック組成物を提供することである。さらに、本発明の目的は、比較的

低い温度で焼成することができる圧電セラミック組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、基本組成式 $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]_B O_3$ で表される酸化物組成物において、Pbの原子比を1より小さな一定範囲にしたときに、またはPbの原子比が1以下であって、一定量の Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも一種の酸化物を添加したときに、比較的低い温度で焼成が可能でありかつその圧電特性および機械的強度も改良されるという発見に基づいている。すなわち、上記目的を達成するための本発明は、下記基本組成式：



(式中、A、B、x、yおよびzは下記条件：

$$0.96 \leq A/B < 1$$

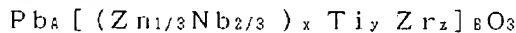
$$x+y+z=1$$

$$0.05 \leq x \leq 0.40$$

$$0.1 \leq y \leq 0.5$$

$$0.2 \leq z \leq 0.6$$

を満たす原子比である)で表される酸化物組成物からなる圧電セラミック組成物である。さらに、本発明は、下記基本組成式：



(式中、A、B、x、yおよびzは下記条件：

$$0.96 \leq A/B \leq 1$$

$$x+y+z=1$$

$$0.05 \leq x \leq 0.40$$

$$0.1 \leq y \leq 0.5$$

$$0.2 \leq z \leq 0.6$$

を満たす原子比である)で表される酸化物組成物に対して、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも一種の酸化物を0.2重量%より多くかつ1.0重量%以下の範囲で添加したことを特徴とする圧電セラミック組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】酸化物組成物 $Pb_A[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]_B O_3$ において、組成比が、 $0.96 \leq A/B < 1$ および $x+y+z=1$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.40$; $0.1 \leq y \leq 0.5$; および $0.2 \leq z \leq 0.6$ である) を満足するときに、比較的低い温度で焼成しても大きな誘電率および電気機械結合係数を有する圧電セラミック組成物を得ることができる。組成比 A/B を0.96より小さくすると、誘電率および電気機械結合係数が小さくなる。($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$) の組成比 x は、増加するほど誘電率は増加するが、Nb原料が高価であるので、量産には不向きである。 x が0.05より小さいと、誘電率、電気機械結合係数共に低く、必要な圧電特性が得られない。Tiの組成比 y およびZrの組成比 z は、誘電率、電気機械結合

係数に大きく影響し、特にモルフォトロピック相境界付近が好ましい。これらの点から、本発明において、組成比 x 、 y および z は、 $0.05 \leq x \leq 0.40$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、および $0.2 \leq z \leq 0.6$ (ただし、 $x+y+z=1$ であることを条件とする) であることが好ましい。

【0006】上記酸化物組成物の組成比 A/B が $0.96 \leq A/B \leq 1$ である場合において、比較的低い温度で焼成が可能でありかつ大きな誘電率および電気機械結合係数を有すると共に優れた抗折強度を有する圧電セラミック組成物を得るためには、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 および Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも一種の酸化物を、上記酸化物組成物に対して合計0.2重量%より多くかつ1.00重量%以下の範囲で添加することが好ましい。これらの酸化物の添加量が、0.2重量%以下であると、添加の効果が十分に発揮されず、一方、1.0重量%を超えると、低い温度での焼成が不可能となり、焼成不足となって、圧電セラミックスとして満足な誘電率および電気機械結合係数等の特性および十分な機械的強度を得ることができなくなる。

【0007】本発明の圧電セラミック組成物は、次の方法によって製造することが出来る。出発原料として、 PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO および Nb_2O_5 または焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物(酸化物1) ; SrO 、 BaO および CaO から選ばれる少なくとも一つの酸化物または焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物(酸化物2) ; および Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも一つの酸化物または焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物(酸化物3)を用いることが出来る。各々の酸化物の所定量を秤量し、ボールミル等を用いて湿式混合する。酸化物3を添加する場合には、酸化物1および酸化物2の混合物を仮焼きした後に添加してもよい。湿式混合の際のスラリー媒体として、水、エタノール等のアルコールまたはこれらの混合物を使用することが望ましい。出発原料を十分に混合した後、約800~1000℃で約1~3時間仮焼成する。得られた仮焼成物をボールミル等を用いて湿式粉碎する。この湿式粉碎においても、水、エタノール等のアルコールまたはこれらの混合物を混合媒体として用いることが望ましい。湿式粉碎は、仮焼成物の平均粒径が約0.5~2.0μmとなるまで行うことが好ましい。湿式粉碎によって得られた仮焼成物の粉末を乾燥し、乾燥粉末に水またはバインダー(例えば、ポリビニルアルコール等)を少量(約0.5~8重量%)加えて混練する。得られたペーストを約98~392MPa(1~4ton/cm²の換算値)の圧力をかけてプレス成形して成型物を得る。成形には、押し出し成型法や、他の成型法も使用することが出来る。次いで、成型物を、約960~1200℃で約2~5時間焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成は、大気中、大気中より酸

素分圧の高い雰囲気または純酸素雰囲気中で行うことが出来る。

【0008】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

【実施例】実施例1～4および比較例1

PbO, TiO₂, ZrO₂, ZnOおよびNb₂O₅の各化合物を、金属元素が表1に示されるモル比になるように混合した。この混合物に対してスラリー濃度が40～50%になるように水を加え、ボールミルを使用して5時間湿式混合した後、900℃で2時間仮焼成した。この仮焼成物にスラリー濃度が40～50%になるように水を加え、ボールミルを用いて15時間湿式粉碎した。得られたスラリーを乾燥した後、6重量%の水を添加し、39.2MPa(400kgf/cm²の換算値)の圧力で一軸加圧成型し、さらに392MPa(4ton/cm²の換算値)の圧力で冷間静水圧成型して、20mm角の角柱を作製した。この角柱を表1に示す温度で2時間大気中で焼成して圧電セラミックスを得た。得られた圧電セラミックスを、スライス加工、ラップ加工およびダイシング加工にかけて、1.2mm×1.2mm×5.0mmの角柱を作製した。この角柱の両端に銀ペーストを印刷し、700℃で焼き付けした後、150℃のシリコンオイル中で分極処理を行った。このようにして得られたサンプルを24時間放置した後、そのサンプルのk₃₃、ε_d(1kHz)およびd₃₃をインピーダンスアナライザーHP4194A(ヒューレットパッカード社製)を用いてEMAS-6100に従って測定した。得られた結果は表1に示すとおりである。また、上記で得られた圧電セラミックスを、別途スライス加工、ラップ加工およびダイシング加工にかけて2mm×4mm×0.6mm(厚さ)のサン*

*プルを作製した。このサンプルの抗折強度を、デジタル荷重試験機を使用し、JIS(R1601)に従って測定した。このときの測定条件は、支点間距離および荷重速度がそれぞれ2.0mm0.5mm/min.であった。得られた結果は表1に示すとおりである。

実施例5～13および比較例2～7

PbO, TiO₂, ZrO₂, ZnOおよびNb₂O₅の各化合物を、金属元素が表2に示されるモル比になるように混合し、そしてTa₂O₅, Sb₂O₃およびNb₂O₅から選ばれた化合物を表2に示される量で添加した以外は実施例1～4と同様にしてサンプルを得、そして得られたサンプルについて実施例1～4と同様な測定を行った。得られた結果は表2に示すとおりである。

実施例14～17

化合物PbOを、Pb元素が1より小さい表3に示されるモル比になるように混合し、そしてTa₂O₅を表3に示される量で添加した以外は実施例1～4と同様にしてサンプルを得、そして得られたサンプルについて実施例1～4と同様な測定を行った。得られた結果は表3に示すとおりである。また、Ta₂O₅の代わりにSb₂O₃またはNb₂O₅を添加した場合にもTa₂O₅と同等な結果が得られる。

【0009】

【発明の効果】本発明の圧電セラミックスは、圧電特性および抗折強度がきわめて優れており、さらに1000℃以下で焼成可能なため、積層型圧電素子の作製において、安価なAg/Pd=80/20の内部電極を使用することができ、したがって、アクチュエーター、発音体等の材料、特に積層型圧電素子用材料として極めて有用である。

【表1】

	Pb	ZnNb	Ti	Zr	添加物	焼成温度	ρ _s	k ₃₃	ε _r	d ₃₃	抗折強度	機械的強度の評価	低温焼結の評価
	mol	mol	mol	mol	wt%	℃	g/cm ³	%		×10 ⁻¹² C/N	MPa		
実施例1	0.99	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.81	73.0	2048	438	93	○	○
実施例2	0.98	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.78	70.9	2047	411	95	○	○
実施例3	0.97	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.76	68.2	1904	365	95	○	○
実施例4	0.96	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.74	66.2	1732	326	118	○	○
比較例1	1	0.1	0.43	0.47	無添加	1200	7.87	66.7	1468	318	88	-	-
						1060	7.65	63.6	1406	303	80		

【表2】

	Pb	ZnNb	Ti	Zr	添加物	焼成温度	ρ_s	k33	ε_r	d33	抗折強度	機械的 強度の 評価	低温 焼結 の評価
	mol	mol	mol	mol	wt%	℃	g/cm ³	%		$\times 10^{-12}$ C/N	MPa		
実施例 5	1	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1000	7.97	73.4	1634	380	96	○	◎
						960	7.94	70.0	1453	331	117		
実施例 6	1	0.1	0.43	0.47	0.6 Ta2O5	1000	7.97	73.0	1654	377	104	○	◎
						960	7.88	70.4	1468	338	114		
実施例 7	1	0.1	0.43	0.47	1.0 Ta2O5	1060	7.89	71.4	1595	353	92	○	○
						1000	7.85	70.6	1465	335	101		
比較例 2	1	0.1	0.43	0.47	0.2 Ta2O5	1200	7.88	73.1	1519	376	97	○	×
						1060	7.45	68.6					
比較例 3	1	0.1	0.43	0.47	2.0 Ta2O5	1200	7.99	69.9	1419	388	121	○	×
						1060	6.19	58.6					
実施例 8	1	0.1	0.43	0.47	0.4 Nb2O5	1000	7.94	72.7	1662	376	105	○	◎
						960	7.82	70.8	1419	337	116		
実施例 9	1	0.1	0.43	0.47	0.6 Nb2O5	1060	7.92	72.7	1871	401	105	○	◎
						1000	7.75	69.5	1627	359	112		
実施例 10	1	0.1	0.43	0.47	1.0 Nb2O5	1060	7.88	70.6	1652	355	102	○	○
						1000	7.72	68.4	1412	318	109		
比較例 4	1	0.1	0.43	0.47	0.2 Nb2O5	1200	7.86	74.2	2255	473	90	○	×
						1060	7.40	68.6					
比較例 5	1	0.1	0.43	0.47	2.0 Nb2O5	1200	7.89	65.7	2059	346	128	○	×
						1060	6.10	58.6					
実施例 11	1	0.1	0.43	0.47	0.4 Sb2O3	1000	7.96	72.6	1565	362	98	○	◎
						960	7.91	70.2	1441	330	107		
実施例 12	1	0.1	0.43	0.47	0.6 Sb2O3	1060	7.93	73.0	1611	375	109	○	○
						1000	7.75	70.1	1405	325	114		
実施例 13	1	0.1	0.43	0.47	1.0 Sb2O3	1060	7.89	70.9	1408	329	104	○	○
						1000	7.73	68.2	1312	305	110		
比較例 6	1	0.1	0.43	0.47	0.2 Sb2O3	1200	7.95	73.1	1563	370	94	○	×
						1060	7.46	68.6					
比較例 7	1	0.1	0.43	0.47	2.0 Sb2O3	1200	7.93	64.0	1983	324	125	○	×
						1060	6.62	58.6					

【表 3】

	Pb	ZnNb	Ti	Zr	添加物	焼成温度	ρ_s	k33	ε_r	d33	抗折強度	機械的 強度の 評価	低温 焼結 の評価
	mol	mol	mol	mol	wt%	℃	g/cm ³	%		$\times 10^{-12}$ C/N	MPa		
実施例 14	0.99	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.85	74.2	2038	440	110	○	○
実施例 15	0.98	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.84	71.5	1983	402	116	○	○
実施例 16	0.97	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.82	69.3	1860	365	121	○	○
実施例 17	0.96	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.77	67.2	1710	330	123	○	○

機械的強度の評価：機械的強度 $>88\text{MPa}$ →○

低温焼結の評価：焼成温度 $<1000^\circ\text{C}$ →◎、 $1000\leq\text{焼成温度}\leq1060^\circ\text{C}$ →○ $<\text{焼成温度}$ →×

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA16 AA17 AA20 AA21 AA32
AA40 AA42 BA10 GA21 GA25
4G031 AA11 AA12 AA14 AA15 AA26
AA32 AA34 BA10 GA06 GA09

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the piezo-electric ceramic constituent used for piezoelectric transducers, such as the piezo-electric sounding body and an electrostrictive actuator, etc., especially $\text{Pb}(\text{Zn } 1/3, \text{Nb } 2/3) \text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$. It is related with the piezo-electric ceramic constituent included as a principal component.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is $\text{Pb}(\text{Zn } 1/3, \text{Nb } 2/3) \text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ as the former and electrostrictive ceramic. The electrostrictive ceramics which raised the dielectric constant is known by knowing the becoming ternary system electrostrictive ceramics (JP,44-17344,B), and permuting some lead atoms of this ternary system electrostrictive ceramics with calcium, strontium, or barium (JP,45-39977,B). Furthermore, the electrostrictive ceramics which permuted some lead atoms of the same ternary system electrostrictive ceramics by Ba and Sr for the purpose of improvement in specific inductive capacity and an electromechanical coupling coefficient is indicated, and by limiting the amount of Pb, Ba, and Sr in the electrostrictive ceramics to the specific range, to JP,3-256379,A, the trouble of the variation in the property between products is solved, and the electrostrictive ceramics which raised the piezoelectric constant is indicated at JP,61-129888,A.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Electrostrictive ceramics is widely used for a piezo-electric filter, a piezoelectric transformer, an ultrasonic vibrator, the piezo-electric sounding body, the electrostrictive actuator, or the piezo-electric buzzer. Especially, as for piezoelectric transducers, such as the piezo-electric sounding body and an electrostrictive actuator, a miniaturization and lamination are progressing in recent years. Especially as for the electrostrictive actuator, development of the micro electrostrictive actuator to which the use as a micro-actuator for hard disk drive heads of a personal computer attracts attention, and controls minute displacement by submicron order with improvement in recording density is performed briskly. When used as an actuator for displacement control, as for especially piezoelectric material, what has piezoelectric [outstanding], i.e., the thing which has the big piezoelectric constant d , is desirable. Generally, the relation of d^2/k between a piezoelectric constant d , an electromechanical coupling coefficient k , and specific inductive capacity ϵ is, and in order to enlarge a piezoelectric constant d , an electromechanical coupling coefficient k and specific inductive capacity ϵ must be enlarged. Moreover, if the miniaturization of a piezoelectric device and lamination progress, the mechanical strength of a component is fallen, and the possibility of breakage will become large when driving processing and the component manufacture. Therefore, the fall of the manufacture yield and the fall of the dependability of a product arise. Therefore the good piezo-electric ceramic constituent of a mechanical strength is required. Moreover, development of a laminating mold piezo electric crystal component is also performed briskly. Conventional $\text{Pb}(\text{Zn } 1/3, \text{Zr } 2/3) \text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ The becoming burning temperature of ternary system electrostrictive ceramics is about 1200 degree C and an elevated temperature. For this reason, when a laminating mold piezo electric crystal component was produced with this piezo-electric ceramic constituent, expensive noble metals like the platinum which can bear that burning temperature, or palladium had to be used as an internal electrode, and there was a problem that a manufacturing cost was high. If burning temperature can be made low, it will become possible to use a cheaper silver-palladium alloy as internal electrode. When there are many the cost of palladium being high when using a silver-palladium alloy as an internal electrode, and contents of palladium, since an oxidation reduction reaction is produced, and a crack and exfoliation are produced in a lifting and a laminating mold piezo electric crystal component while palladium calcinate it is required that the percentage of palladium should be 30% or less. In order to make the rate of palladium 30% or less, it is necessary to make desirably 1150 degrees C or less of burning temperature into 1120 degrees C or less from an Ag-Pd system phase diagram. For this reason, conventional $\text{Pb}(\text{Zn } 1/3, \text{Nb } 2/3) \text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ In producing laminating mold piezo electric crystal component with the piezo-electric ceramic constituent of a system, it needs complicated actuation of pulverizing temporary-quenching powder or carrying out HIP processing. In order to lower

manufacturing cost furthermore and to make the rate of palladium 20% or less, it is necessary to make desirably 105 degrees C or less of burning temperature into 1000 degrees C or less. When burning temperature becomes low, the energy expenditure of the electric furnace used for baking will also become low. Therefore, the purpose of this invention is offering the piezo-electric ceramic constituent which has the outstanding piezo-electric property, and has sufficient mechanical strength also when it is processed into a micro and thin component. Furthermore, the purpose of this invention is offering the piezo-electric ceramic constituent which can be calcinated at comparatively low temperature.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is basic empirical formula $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3}) \times Ti_y Zr_z] O_3$. In the oxide constituent expressed When the atomic ratio of Pb is made into the fixed range smaller than 1, or when a kind of oxide which the atomic ratio of Pb is one or less, and is chosen from Ta₂O₅ of a constant rate, Sb₂O₃, and Nb₂O₅ is added at least It can calcinate at comparatively low temperature, and is based on discovery that the piezo-electric property and mechanical strength are also improved. That is, this invention for attaining the above-mentioned purpose is the following basic empirical formula: $PbA[(Zn_{1/3}Nb_{2/3}) \times Ti_y Zr_z]$ It is the piezo-electric ceramic constituent which consists of an oxide constituent expressed with BO₃ (the inside of a formula, and A, B, x, y and z are atomic ratios which fill following condition: $0.96 \leq A/B < 1$, $x+y+z=10.05$, $0.05 \leq x \leq 0.40$, $0.1 \leq y \leq 0.50$, $0.2 \leq z \leq 0.6$).

Furthermore, this invention is following basic empirical formula- $bA[(Zn_{1/3}Nb_{2/3}) \times Ti_y Zr_z] BO_3$ (among a formula As opposed to the oxide constituent expressed A, B, x, y, and z -- following condition: $0.96 \leq A/B \leq 1$, $x+y+z=$ -- the atomic ratio which fills $10.05 \leq x \leq 0.40$, $0.1 \leq y \leq 0.50$, $0.2 \leq z \leq 0.6$ -- it is -- It is the piezo-electric ceramic constituent characterized by adding at least more [and] a kind of oxides chosen from Ta₂O₅, Sb₂O₃, and Nb₂O₅ than 0.2 % of the weight in 1.0 or less % of the weight of the range.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Oxide constituent $PbA[(Zn_{1/3}Nb_{2/3}) \times Ti_y Zr_z] BO_3$ When it sets and a presentation ratio satisfies $0.96 \leq A/B < 1$ and $x+y+z=1$ (however, it is $0.05 \leq x \leq 0.40$; $0.1 \leq y \leq 0.5$; and $0.2 \leq z \leq 0.6$), even if it calcinates at comparatively low temperature, the piezo-electric ceramic constituent which has a big dielectric constant and a big electromechanical coupling coefficient can be obtained. If presentation ratio A/B is made smaller than 0.96 dielectric constant and an electromechanical coupling coefficient will become small. A dielectric constant increases that it increases, but since Nb raw material is expensive, the presentation ratio x of $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$ is unsuitable for mass production. If x is smaller than 0.05, a dielectric constant and an electromechanical coupling coefficient will be low, and a required piezo-electric property will not be acquired. The presentation ratio z of the presentation ratios y and Z of Ti influences a dielectric constant and an electromechanical coupling coefficient greatly, and near a mol photoreceptor ROPIKKU phase boundary is especially desirable. As for the presentation ratio x, and y and z, in this invention from these points, it is desirable that it is $0.05 \leq x \leq 0.40$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, and $0.2 \leq z \leq 0.6$ (however, it is contingent [on being $x+y+z=1$]).

[0006] [when presentation ratio A/B of the above-mentioned oxide constituent is $0.96 \leq A/B \leq 1$] In order to obtain the piezo-electric ceramic constituent which has the anti-chip box reinforcement which was excellent while having a big dielectric constant and a big electromechanical coupling coefficient at comparatively low temperature, [calcinate it / and] It is desirable to add at least more [and] a kind of oxides chosen from Ta₂O₅, Sb₂O₃, and Nb₂O₅ than a total of 0.2 % of the weight in 1.00 or less % of the weight of the range to the above-mentioned oxide constituent. The effectiveness of addition is not fully demonstrated as the addition of these oxides is 0.2 or less % of the weight, but when 1.0 % of the weight is exceeded, baking at low temperature becomes impossible, calcinating becomes insufficient, and it becomes impossible to, obtain a property and sufficient mechanical strengths, such as a dielectric constant satisfactory as electrostrictive ceramics, and an electromechanical coupling coefficient, on the other hand.

[0007] The piezo-electric ceramic constituent of this invention can be manufactured by the following approach. As a start raw material By PbO, TiO₂, ZrO₂, ZnO and Nb₂O₅, or baking The compound which may change to these oxides (oxide 1); by at least one oxide or baking chosen from SrO, BaO, and CaO The compound (oxide 3) which may change to these oxides by at least one oxide or baking chosen from compound (oxide 2); which may change to these oxides Ta₂O₅, Sb₂O₃, and Nb₂O₅ can be used. Weighing capacity of the specified quantity of each oxide is carried out, and wet blending is carried out using a ball mill etc. When adding an oxide 3, you may add, after carrying out temporary baking of the mixture of an oxide 1 and an oxide 2. As a slurry medium in the case of wet blending, it is desirable to use alcohol or such mixture, such as water and ethanol. After fully mixing a start raw material, temporary baking is carried out at about 800-1000 degrees C for about 1 to 3 hours. Wet grinding of the obtained temporary-quenching product is carried out using a ball mill etc. Also in this wet grinding, it is desirable to use alcohol or such mixture, such as water and ethanol, as a mixed medium. As for wet grinding, it is desirable to carry out until the mean particle diameter of a temporary-quenching product is set to about 0.5-2.0 micrometers. The powder of the temporary-quenching product obtained by wet grinding is dried, and to desiccation powder, water or binders (for example, polyvinyl alcohol etc.) are small-quantity (about 0.5 - 8 % of the weight) -added, and are kneaded. Press forming of the

obtained paste is carried out putting the pressure of about 98 to 392 MPa (reduced property of 1 - 4 ton/cm²), and molding is obtained. The extrusion casting method and other casting methods can be used for shaping. Subsequently molding is calcinated at about 960-1200 degrees C for about 2 to 5 hours, and electrostrictive ceramics is obtained. Baking can be performed in the ambient atmosphere where oxygen tension is higher than the inside of atmospheric a and atmospheric air, or a pure oxygen ambient atmosphere.

[0008] Hereafter, an example explains this invention more concretely.

[Example] Examples 1-4 and example of comparison 1PbO, and TiO₂, ZrO₂, ZnO and Nb₂O₅ Each compound was mixed so that a metallic element might become the mole ratio shown in Table 1. After having added water so that slurry concentration might become 40 - 50% to this mixture, and carrying out wet blending for 5 hours using a ball mill, temporary baking was carried out at 900 degrees C for 2 hours. Water was added so that slurry concentration might become 40 - 50% to this temporary-quenching product, and wet grinding was carried out for 15 hours using th ball mill. 6% of the weight after drying the obtained slurry of water -- adding -- the pressure of 39.2MPa (reduced property of 400 kgf/cm²) -- 1 shaft pressurization molding -- carrying out -- further -- hydrostatic-pressure molding between the colds was carried out by the pressure of 392MPa(s) (reduced property of 4 ton/cm²), and the prism of 20mm angle was produced. It calcinated in 2-hour atmospheric air at the temperature which shows this prism in Tab 1, and electrostrictive ceramics was obtained. The 1.2mmx1.2mmx5.0mm prism was produced having applied the obtained electrostrictive ceramics to slice processing, lap processing, and dicing processing. The silver paste was printed to the both ends of this prism, and after carrying out by the ability being burned at 700 degrees C, polarizatio processing was performed in 150-degree C silicone oil. Thus, after leaving the obtained sample for 24 hours, k33 of sample, epsilond (1kHz), and d33 were measured according to EMAS-6100 using impedance analyzer HP4194A (product made from Hewlett Packard). The obtained result is as being shown in Table 1. Moreover, the 2mmx4mmx0.6mm (thickness) sample was produced, having applied separately the electrostrictive ceramics obtaine above to slice processing, lap processing, and dicing processing. The digital load test machine was used and the anti-chip box reinforcement of this sample was measured according to JIS (R1601). The distance between the supporting points and the loading speed of the Measuring condition at this time were 2.0mm0.5mm/min., respectively. The obtained result is as being shown in Table 1.

Examples 5-13 and example of comparison 2-7PbO, and TiO₂, ZrO₂, ZnO and Nb₂O₅ Become the mole ratio by which a metallic element is shown in Table 2 about each compound. It mixed and the measurement same about the sample which obtained the sample like examples 1-4 except having added the compound chosen from Ta₂O₅, Sb₂O₃ and Nb₂O₅ in the amount shown in Table 2, and was obtained as examples 1-4 was performed. The obtained result i as being shown in Table 2.

14 to example 17 compound PbO was mixed so that it might become the mole ratio by which Pb element is shown in the table 3 smaller than 1, the sample was obtained like examples 1-4 except having added Ta₂O₅ in the amount shown in Table 3, and the measurement same about the obtained sample as examples 1-4 was performed. The obtain result is as being shown in Table 3. Moreover, Ta₂O₅ It is Sb₂O₃ or Nb₂O₅ to instead of. Also when it adds, it is T₂O₅. An equivalent result is obtained.

[0009]

[Effect of the Invention] It excels extremely, since it can calcinate below 1000 more degrees C, a piezo-electric property and anti-chip box reinforcement can use the cheap internal electrode of Ag/Pd=80/20 in production of a laminating mold piezoelectric device, therefore the electrostrictive ceramics of this invention has them as ingredients such as an actuator and the sounding body, especially a charge of laminating mold piezoelectric-device material. [ve useful]

[Table 1]

	Pb	ZaNb	Ti	Zr	添加物	焼成温度	ρ_s	k33	ϵ_r	d33	抗折強度	機械的強度の評価	低温焼結の評価
	mol	mol	mol	mol	wt%	℃	g/cm ³	%		$\times 10^{-12}$ C/N	MPa		
実施例 1	0.99	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.81	73.0	2048	438	93	○	○
実施例 2	0.98	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.78	70.9	2047	411	95	○	○
実施例 3	0.97	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.76	68.2	1904	365	95	○	○
実施例 4	0.96	0.1	0.43	0.47	無添加	1060	7.74	66.2	1732	326	118	○	○
比較例 1	1	0.1	0.43	0.47	無添加	1200	7.87	66.7	1468	318	88	-	-
						1060	7.65	63.6	1406	303	80		

[Table 2]

	Pb	ZnNb	Ti	Zr	添加物	焼成温度	ρ_s	k33	ϵ_r	d33	抗折強度	機械的強度の評価	低温焼結の評価
	mol	mol	mol	mol	wt%	℃	g/cm ³	%		$\times 10^{-12}$ C/N	MPa		
実施例 5	1	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1000	7.97	73.4	1634	380	96	○	◎
						960	7.94	70.0	1453	331	117		
実施例 6	1	0.1	0.43	0.47	0.6 Ta2O5	1000	7.97	73.0	1654	377	104	○	◎
						960	7.88	70.4	1468	338	114		
実施例 7	1	0.1	0.43	0.47	1.0 Ta2O5	1060	7.89	71.4	1595	353	92	○	○
						1000	7.85	70.6	1465	335	101		
比較例 2	1	0.1	0.43	0.47	0.2 Ta2O5	1200	7.88	73.1	1519	376	97	○	×
						1060	7.45	難程					
比較例 3	1	0.1	0.43	0.47	2.0 Ta2O5	1200	7.99	69.9	1419	388	121	○	×
						1060	6.19	難程					
実施例 8	1	0.1	0.43	0.47	0.4 Nb2O5	1000	7.94	72.7	1662	376	105	○	◎
						960	7.82	70.8	1419	337	116		
実施例 9	1	0.1	0.43	0.47	0.6 Nb2O5	1060	7.92	72.7	1871	401	105	○	◎
						1000	7.75	69.5	1627	359	112		
実施例 10	1	0.1	0.43	0.47	1.0 Nb2O5	1060	7.88	70.6	1652	355	102	○	○
						1000	7.72	68.4	1412	318	109		
比較例 4	1	0.1	0.43	0.47	0.2 Nb2O5	1200	7.86	74.2	2255	473	90	○	×
						1060	7.40	難程					
比較例 5	1	0.1	0.43	0.47	2.0 Nb2O5	1200	7.89	65.7	2059	346	128	○	×
						1060	6.10	難程					
実施例 11	1	0.1	0.43	0.47	0.4 Sb2O3	1000	7.96	72.6	1565	362	98	○	◎
						960	7.91	70.2	1441	330	107		
実施例 12	1	0.1	0.43	0.47	0.6 Sb2O3	1060	7.93	73.0	1611	375	109	○	○
						1000	7.75	70.1	1405	325	114		
実施例 13	1	0.1	0.43	0.47	1.0 Sb2O3	1060	7.89	70.9	1408	329	104	○	○
						1000	7.73	68.2	1312	306	110		
比較例 6	1	0.1	0.43	0.47	0.2 Sb2O3	1200	7.95	73.1	1563	370	94	○	×
						1060	7.46	難程					
比較例 7	1	0.1	0.43	0.47	2.0 Sb2O3	1200	7.93	64.0	1983	324	125	○	×
						1060	6.62	難程					

[Table 3]

	Pb	ZnNb	Ti	Zr	添加物	焼成温度	ρ_s	k33	ϵ_r	d33	抗折強度	機械的強度の評価	低温焼結の評価
	mol	mol	mol	mol	wt%	℃	g/cm ³	%		$\times 10^{-12}$ C/N	MPa		
実施例 14	0.99	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.85	74.2	2038	440	110	○	○
実施例 15	0.98	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.84	71.5	1983	402	116	○	○
実施例 16	0.97	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.82	69.3	1860	365	121	○	○
実施例 17	0.96	0.1	0.43	0.47	0.4 Ta2O5	1060	7.77	67.2	1710	330	123	○	○

機械的強度の評価：機械的強度 $>88\text{MPa} \rightarrow \text{○}$

低温焼結の評価：焼成温度 $<1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{◎}$ 、 $1000 \leq \text{焼成温度} \leq 1060^\circ\text{C} \rightarrow \text{○}$ 、 $>1060^\circ\text{C} \rightarrow \text{×$

[Translation done.]